

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-153854**

(43)Date of publication of application : **09.06.1998**

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G02F 1/1333
G03F 7/022
G03F 7/033
G03F 7/40

(21)Application number : **08-327699** (71)Applicant : **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**

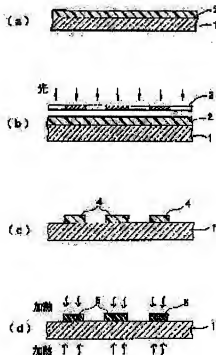
(22)Date of filing : **22.11.1996** (72)Inventor : **HANEDA HIDEO KOMANO HIROSHI**

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin compsn. excellent in transparency, heat resistance and curability and fit to form a pattern of an interlaminar insulating layer of a low power consumption type liq. crystal display, in particular a reflection type TFT type liq. crystal display and to form an insulating paste pattern and to provide a pattern forming method.

SOLUTION: This photosensitive resin compsn. contains an alkali-soluble acrylic polymer binder, a compd. having a quinonediazido group, a crosslinking agent and a photo-acid generating agent. It is applied on a substrate 1, dried, selectively exposed through a mask pattern 3 and developed to form a positive image pattern 4 and this pattern 4 is crosslinked and cured by heating



to form the objective pattern 5.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(31) 特許出願公開番号

特開平10-153854

(43) 公開日 平成10年(1998)6月9日

(51) Int. Cl. ⁴	識別番号	P I	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z 5 0 3 A
G 0 2 F 1/1333	5 0 5	G 0 2 F 1/1333	5 0 5
G 0 3 F 7/022	6 0 1	G 0 3 F 7/022	6 0 1
7/033		7/033	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-327689

(22) 出願日 平成8年(1996)11月22日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸字150番地

(72) 発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸字150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸字150番地 東

京応化工業株式会社内

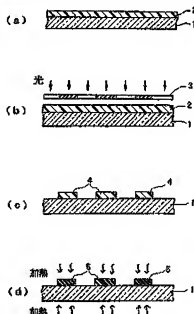
(74) 代理人 弁理士 長谷川 祥子

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 特に、反射型 T F T 型液晶ディスプレイ等の、低消費電力型液晶ディスプレイの増設絶縁層のパターン形成や、絶縁ペーストパターン、導電ペーストパターンの形成等に好適な、透明性、耐熱性、硬化性に優れた感光性樹脂組成物およびパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 (1) アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、(2) キノンジアジド含有化合物、(3) 架橋剤、および(4) 光酸発生剤を含有させて感光性樹脂組成物とし、さらに、該感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥後、マスクパターンを介して選択的に露光、現像してポジ画像パターンを形成し、次いで加熱することにより該ポジ画像パターンを架橋硬化させてパターンを形成する。



(2)

特開平10-153854

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、(2) キンジンジアド含有化合物、

(3) 架橋剤 および(4) 光酸発生剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 光酸発生剤がオキシムスルホネート化合物である、請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥後、マスクパターンを介して選択的に露光、現像してボジ画像をパターンを形成し、次

いで加熱することにより該ボジ画像パターンを架橋硬化させることを特徴とする、パターン形成方法。

【請求項4】 前記基板が液晶パネル用ガラス基板である、請求項3記載のパターン形成方法。

【請求項5】 前記ボジ画像パターンが層間絶縁層である、請求項3または4記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性樹脂組成物に関し、特に、反射型TFT型液晶ディスプレイ等の、低消費電力型液晶ディスプレイの層間絶縁層のパターン形成や、絶縁ベースパターン、導電ベースパターンの形成等に好適な、透明性、耐熱性、硬化性に優れた感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より液晶ディスプレイ(LCD)は、薄型化、軽量化が可能であることから携帯用ワークロ、携帯用パソコン、車載用TV、カメラ一体型のVTR等のディスプレイとして広く用いられており、将来的にはPDA(個人携帯情報端末)等への応用が期待されている。

【0003】このような液晶ディスプレイの構造として、例えばTFT型液晶ディスプレイでは、ガラス基板上に偏光板を設け、ITO等の透明導電回路層および薄層トランジスタ(TFT)を任意に形成し、この上を層間絶縁層で被覆して背面板とし、一方、これと同様に、ガラス板上に偏光板を設け、必要によってはブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層(通常は青、赤、緑の各色パターンからなる)をパターン形成し、さらに透明導電回路層、層間絶縁層を順次形成して上面板とし、前記背面板と上面板をスペーサを介して対向させて両板間に液晶を封入し、液晶パネルとしている。

【0004】しかしながら、このような液晶ディスプレイにおいては、カラーフィルタ層、偏光板、導電層の吸収による光損失や液晶ディスプレイの光透過部の開口率が小さい等の問題があり、コントラストの高い画像を得るために背面板下からバックライトにより可視光を供給する必要がある。このため、蓄電性の高いバッテリー駆動型の液晶ディスプレイでは数十分間程度でバッテリーを消耗してしまい低消費電力型のディスプレイと

2

言い換えると、PDAなどのディスプレイ使用に実用的であるとはいえなかった。

【0005】そこで、背面板上の層間絶縁層上に銀やアルミニウム等の金属を蒸着させ、外光を反射させてバックライトの代りとする反射型の液晶ディスプレイが提案されている。バックライトを必要としないので低消費電力型の液晶ディスプレイとなることが期待できるが、依然としてカラーフィルタ層、偏光板、導電層の吸収による光損失や、開口率が小さい等の問題があり、実用的なディスプレイとすることができなかった。

【0006】上記問題を解決し、実用的な反射型液晶ディスプレイとするには、カラーフィルタ層の分光性能を高めたり、偏光板による偏光率を緩和する方法が考えられるが、このような方法ではコントラストが低下する等の問題点がある。

【0007】このような状況において、特に反射型液晶ディスプレイ等において、コントラストの高い画像を得る技術の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、層間絶縁層として従来より感光性樹脂組成物を用いられている。特に反射型液晶ディスプレイにおいては、薄層トランジスタと、銀やアルミニウム等の金属蒸着層とを部分的に接合させるために層間絶縁層にホールを設ける必要があるが、感光性樹脂組成物を用いることによりこのような加工が容易にでき、また、均一な膜厚の層間絶縁層の形成も可能となった。しかしながら、従来の感光性樹脂組成物では、透明性や硬化性において改良の余地があり、特に反射型液晶ディスプレイに使用する感光性樹脂組成物としては、従来のものは透明性、耐熱性、硬化性等十分に満足し得る程度に実用的であるとはいえなかった。

【0009】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特に、反射型TFT型液晶ディスプレイ等の、低消費電力型液晶ディスプレイの層間絶縁層形成や絶縁ベースパターン、導電ベースパターン形成に好適な、透明性、耐熱性、および絶縁性に優れた感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために感光性樹脂組成物の各組成についてさらに鋭意研究を重ね、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明は、(1) アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、(2) キンジンジアドスルホネートエステル化合物、(3) 架橋剤、および(4) 光酸発生剤、を含有してなる感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0012】本発明により、層間絶縁層の透明性を高めることができ、これによりコントラストの高い画像を得ることができ、また耐熱性、硬化性を向上させることにより液晶パネルの薄層化を実現することができ、これに

(3)

特開平10-153854

3

より開口率を上げ、光損失の少ない液晶ディスプレイとすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳述する。

【0014】本発明に用いられるアルカリ可溶性アクリル系高分子バインダーとしては、(a)アクリル酸、メタクリル酸のいずれか1種以上と、(b)アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのいずれか1種以上とを共重合させることによって得ることができる。

【0015】アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとしては、具体的には、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、N-ブチルアクリレート、N-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ステレン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられる。

【0016】上記アクリル酸、メタクリル酸のいずれか1種以上と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのいずれか1種以上との共重合は、常法によって行うことができる。

【0017】本発明のアルカリ可溶性アクリル系高分子バインダーには、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリルとステレンとの共重合体、アクリロニトリルとスチレン、ブタジエンとの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートイソブタレート、アセチセルロースおよびポリビニルブチラール等を添加してもよい。

【0018】このアルカリ可溶性アクリル系高分子バインダーは、重量平均分子量5,000~100,000のもの好ましく、より好ましくは7,000~80,000である。重量平均分子量が低すぎると膜形成能に乏しく、現像時に膜残りが激しくなり、一方、高すぎると現像時間が長時間となり、基板に悪影響を及ぼすことがある。

【0019】このアルカリ可溶性アクリル系高分子バインダーの配合量は、アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物、架橋剤、および光酸発生剤、総和100重量部中、30~

80重量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは40~70重量部である。配合量が低すぎると透明性や絶縁性、塗膜性が低下し、一方、配合量が多すぎると感度が低下し、硬化不良を起こすので好ましくない。

【0020】本発明に用いられるキノンジアジド含有化合物としては、感光性成分として用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、例えば、ナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸、ナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸等のナフトキノン-1、2-ジアジドスルホン酸ハライドと、ヒドロキシ化合物とのエステル化合物等が好ましく用いられる。具体的には、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等の、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジドスルホン酸とのエステル化合物；2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベン

(4)

6

11

10

17

20

(8)

特開平10-153854

13

ルメチル)フェニル]-2、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタンのナフトキノン-1、2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、1-[4-(p-ヒドロキシフェニルメチル)フェニル]-2、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタンのナフトキノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。

[0021]これらは単独で用いても、あるいは2種以上組み合わせ用いてもよい。なお本発明で用いられる上記のようなヒドロキシ化合物のナフトキノンジアドスルホン酸エステルではエステル化率は30~100重量%程度であるのが好ましい。エステル化率は、〔ナフトキノンジアドスルホン酸エステル基モル数〕/(ヒドロキシ化合物のエステル化前のヒドロキシ基モル数)×100で求めることができる。

[0022]本発明においては、ボジ画像形成時、このキノンジアド基含有化合物が活性光線の照射により、分子構造が変化し現像液に対して可溶性となる。キノンジアド基含有化合物は、アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、キノンジアドスルホン酸エステル化合物、架橋剤、および光酸発生剤の総和100重量部中、5~70重量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは15~60重量部である。配合量が少なすぎると感度が低下し、現像不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎると透明性、絶縁性や塗膜性が悪くなり好ましくない。

[0023]本発明に用いられる架橋剤としては、メラミン、尿素のほかに、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂等のアルコキシメチル化アミノ樹脂等が好適なものとて挙げられる。これらのアルコキシメチル化アミノ樹脂は、例えば、沸騰水溶液中でメラミンまたは尿素をホルマリンと反応させて重合物を得た後、これをメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類でエーテル化させ、次いで反応液を冷却して析出する樹脂を取り出すことにより調製することができる。アルコキシメチル化アミノ樹脂の具体例としては、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよい、2種以上を組み合わせて用いてもよい。前記アルコキシメチル化アミノ樹脂の中で、特にアルコキシメチル化尿素樹脂が好ましく、これを用いることにより、放射線の照射量の変化に対するレジストパターン寸法変化量が特に小さい安定したレジストパターンを得ることができる。

[0024]架橋剤は、アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、キノンジアドスルホン酸エステル化

14

物、架橋剤、および光酸発生剤の総和100重量部中、3~50重量部の範囲で配合するのが好ましく、より好ましくは5~40重量部である。配合量が少なすぎると感度が低下し、現像不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎると透明性、絶縁性や塗膜性が悪くなり好ましくない。

[0025]本発明で用いられる光酸発生剤としては、光により直接若しくは間接的に酸を発生するものであれば特に限定されるものでなく、具体的には、ジフェニルヨドニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルトリシレート、ニトロベンジルトリシレート、ジニトロベンジルトリシレート、ベンジルスルホネート、ニトロベンジルスルホネート、ベンジカルボネート、ニトロベンジカルボネート、ジニトロベンジカルボネートや、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(2-フリル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチル-2-フリル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-エチル-2-フリル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-プロピル-2-フリル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,6-ジメトキシフェニル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,5-ジプロポキシフェニル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エチル]-s-トリアジン、2、4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エチル]-s-トリアジン等のトリアジン化合物、 α -(p-トルエンスルホニルオキシシミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシシミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシシミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスル

(5)

特開平10-153854

15

ニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - フェニルアセトニトリル、 α - (4 - デシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - [(4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル]アセトニトリル、 α - [(4 - デシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル]アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 3 - フェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (n - プチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル、 α - (n - プチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンタニルアセトニトリル等のオキシムスルホネート化合物等が挙げられる。中でも、 α - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリルなど、オキシムスルホネート化合物は、透明性に優れ、かつ光酸発生剤としての性能が高く、溶剤を用いる場合においても溶解性が良好であり、液晶パネル等の層間粘着剤に使用し、液晶組成物と密着した場合であっても、ハロゲン原子等の浸潤がなく、液晶組成物を実装させることが少ないため好ましく用いることができる。

【0026】この光酸発生剤は、アルカリ可溶性アクリル系高分子インジゲ、キノジアンジスルホ酸エステル化合物、炭酸類、および光酸発生剤の総和100重量部中、0、1〜30重量部の範囲で配合することが好ましく、より好ましくは1〜20重量部である。配合量が少なすぎると架橋硬化不良を起こすことがあり、一方、配合量が多すぎるとボジ画像パターン形成時にスカムが発生し、現象不良が起きてしまうことがあるので好ましくない。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物を溶解するための溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエー

16

テル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2 - メトキシプロピルアセテート、3 - メトキシプロピルアセテート、4 - メトキシプロピルアセテート、2 - メチル - 3 - メトキシプロピルアセテート、3 - エチル - 3 - メトキシプロピルアセテート、2 - エトキシプロピルアセテート、4 - エトキシプロピルアセテート、4 - ンプロキシプロピルアセテート、2 - メトキシペンチルアセテート、3 - メトキシペンチルアセテート、4 - メトキシペンチルアセテート、2 - メチル - 3 - メトキシペンチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシペンチルアセテート、3 - メチル - 4 - メトキシペンチルアセテート、4 - メチル - 4 - メトキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルシソプチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 3 - メトキシプロピルアセテート、エチル - 3 - メトキシプロピルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピルアセテート、プロピル - 3 - メトキシプロピルアセテート、イソプロピル - 3 - メトキシプロピルアセテート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭

(30)

特開平10-153854

17

酸ブチル、ビルビル酸メチル、ビルビル酸エチル、ビルビル酸プロピル、ビルビル酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シユウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、アブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を挙げることができる。

【0028】該溶剤は、アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、キノジアンジスルホン酸エステル化合物、架橋剤、および酸発生剤の総和100重量部に対して2000重量部以下、好ましくは1000重量部以下の割合で配合させることができる。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて可塑剤、界面活性剤、消泡剤、その他の添加剤を添加することができる。

【0030】可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリグリセリルホスフェート、ジオクチルアジバート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が挙げられる。

【0031】界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種活性剤が挙げられる。

【0032】消泡剤としてはシリコン系、フッ素系各種消泡剤等が挙げられる。

【0033】次に、本発明感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法について、図1を参照して説明する。

【0034】図1は本発明のパターン形成方法の一実施の態様を示す。

【0035】まず、基板1上に本発明感光性樹脂組成物を溶剤に溶解した溶液をスピナー等を用いて塗布、乾燥させ、ホトレジスト層2を設ける(図1(a))。基板1としては、例えば液晶パネルの製造においては、偏光板、さらには必要によりブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層を設け、さらに透明導電回路が設けられたガラス基板等が挙げられる。

【0036】次に、所定のマスクパターン3を介して、ホトレジスト層2を選択的に露光する(図1(b))。露光は、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キミカルランプ、エキシマレーザー発生装置などを用いて、所定画像を形成するに十分な量まで照射することにより行う。本発明では、露光時、活性光線が照射された部分でキノジアンジスルホン含有化合物の分子構造が変化して、アルカリ水溶液に対して極めて可溶となる。そこでこれを溶解液に浸漬すると、露光によって可溶化した部分が選択的に溶解除去されてマスクパターン3に忠実なホトレジストパターン4を得ることができる(図1(c))。

18

【0037】上記組成液としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩；ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン；ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン；モルホリン、ピペラジン、ピリジン等の雜状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン；テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類；その他コリン等の、1〜10重量%水溶液が用いられる。

【0038】次いで、このホトレジストパターン4をホットプレート上などで架橋硬化に十分な量まで加熱する。加熱温度および時間は、ホトレジストパターン4が硬化するに十分な温度および時間であればよく、通常は80〜130℃、1〜10分間程度加熱するのが好ましい。この加熱により、本発明感光性樹脂組成物中に含まれる架橋剤と酸発生剤とが反応して架橋硬化作用が働き、架橋硬化されたホトレジストパターン5が得られる(図1(d))。

【0039】なお、露光時、ホトレジスト層の照射部分において、光酸発生剤は露光の影響を受け、開裂が生じているが、未加熱状態のため、架橋硬化剤との反応が起こらず、したがってホトレジストパターン5の架橋硬化は生じない。本発明では、露光後の加熱工程において、光酸発生剤と架橋硬化剤との反応による架橋硬化反応が起こる。

【0040】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明範囲はこれによってなんら限定されるものではない。

【0041】実施例1

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体(50/20/20/10)重量比、重量平均分子量約20,000の60重量部、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル15重量部、ブトキシメチル化尿素樹脂22重量部、 α -(p-トルエンスルホンオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル3重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル200重量部を混合してミキサーで5分間かくはんした後、減圧脱気し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0042】これをガラス基板(10cm×10cm×0.7mm)上に膜厚5μmとなるようにスピナーで

(11)

特開平10-153854

19

塗布した後、温風ヒーター中で100℃、2分間乾燥させ、20μmパターン/20μmスペースのボジマスクパターンを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光を行い、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像、除去し、さらに温度100℃のホットプレート上で10分間加熱硬化させた。

【0043】測定器として「偏光ゼーマン原子吸光光度計」(日立製作所製)を使用し、硬化後の感光性樹脂組成物の波長400~700nmの可視光の平均透過率を測定したところ90.8%/mmであった。

【0044】また、上記加熱温度を180℃とし、10分間加熱しても、パターンくずれを起こさなかった。

【0045】一方、これと別に、あらかじめ偏光板、ブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層、透明導電回路層が設けられたガラス板上に、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬してガラス板端部の感光性樹脂組成物を現像、除去し、次いで温度100℃のホットプレート上で20分間加熱硬化させた。液晶パネルの上面板とした。

【0046】続いて導電回路層、トランジスタが任意に設けられたフェノールレジン-ガラスクロス積層基板を背面板として、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。乾燥後、該基板上にアルミニウム層を蒸着しホトリソグラフィによりアルミニウムパターンを形成し、さらに上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。

【0047】しかる後、前記上面板と背面板とをスペーサを介して対向させて基板間に液晶を封入し、液晶パネルを作成した。

【0048】得られた液晶パネルは損壊性が高く、バックライトを必要としない優れたものであった。

【0049】実施例2

メタクリル酸ノブアクリル酸メチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ペンジルメタクリレート共重合体(40/30/20/10重量比、重量平均分子量約2,000)70重量部、2,4,6-トリヒドロキシ

20

ベンゾフェノン-1、2-ナフトキノンジシアジド-4-スルホン酸エステル10重量部、メトキシメチル尿素樹脂20重量部、α-(4-トリデシルベンゼン)ホルホルオキシイミノ)-フエニルアセトニトリル0.5重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を混合してミキサーで5分間かくはんした後、減圧脱気し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0050】これを実施例1と同様に、ガラス基板(10cm×10cm×0.7mm)上に膜厚5μmとなるようにスピナーで塗布した後、温風ヒーター中で100℃、2分間乾燥させ、20μmパターン/20μmスペースのボジマスクパターンを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光を行い、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像、除去し、さらに温度100℃のホットプレート上で10分間加熱硬化させた。実施例1と同様に硬化後の感光性樹脂組成物の波長400~700nmの可視光の平均透過率を測定したところ、95.4%/mmであった。

【0051】また、上記加熱温度を180℃とし、10分間加熱しても、パターンくずれを起こさなかった。

【0052】一方、これと別に、実施例1と同様に、あらかじめ偏光板、ブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層、透明導電回路層が設けられたガラス板上に、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬してガラス板端部の感光性樹脂組成物を現像、除去し、次いで温度100℃のホットプレート上で20分間加熱硬化させた。液晶パネルの上面板とした。

【0053】続いて導電回路層、トランジスタが任意に設けられたフェノールレジン-ガラスクロス積層基板を背面板として、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。乾燥後、該基板上にアルミニウム層を蒸着しホトリソグラフィによりアルミニウムパターンを形成し、さらに上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、38%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。

【0054】しかる後、前記上面板と背面板とをスペー

(32)

特開平10-153854

21

サを介して対向させて各板間に液晶を封入し、液晶パネルを作成した。

【0055】得られた液晶パネルは視認性が高く、バックライトを必要としないうれしたものであった。

【0056】実施例3

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/2-ヒドロキシエチルアクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体 (50/20/20/10重量比、重量平均分子量約18,000) 40重量部、1-[4-(α -ヒドロキシフェニルメチル)フェニル]-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジジド-4-スルホン酸エステル40重量部、メトキシメチル化マミン樹脂10重量部、 α -(ρ -トルエンスルホンオキシイミド)-フェニルアセトニトリル10重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル20重量部を混合してミキサーで5分開かくはんした後、減圧脱気し、感光性樹脂組成物を得た。

【0057】これを実施例1と同様にして、ガラス基板(10cm×10cm×0.7mm)上に膜厚5 μ mとなるようにスピナーで塗布した後、温風ヒーター中で100℃、2分開乾燥させ、20 μ mパターン/20 μ mスペースのボジマスクパターンを介して超高压水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光を行い、2.38%トリエタノールアミン水溶液中に1分開浸漬して現像、除去し、さらに温度100℃のホットプレート上で10分開加熱硬化させ、実施例1と同様にして硬化後の感光性樹脂組成物の波長400~700nmの可視光の平均透過率を測定したところ、89.3%/mmであった。

【0058】また、上記加熱温度を180℃とし、10分開加熱しても、パターンくずれを起こさなかった。

【0059】一方、これとは別に、実施例1と同様にして、あらかじめ偏光板、ブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層、透明導電回路層が設けられたガラス板上に、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高压水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2.38%トリエタノールアミン水溶液中に1分開浸漬して現像してガラス板端部の感光性樹脂組成物を現像、除去し、次いで温度100℃のホットプレート上で20分開加熱硬化させた。液晶パネルの上面板とした。

【0060】続いて導電回路層、トランジスタが任意に設けられたフェノールレジン-ガラスクロス積層基板を背面板として、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高压水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、2.38%トリエタノールアミン水溶液中に1分開浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分開加熱硬化させた。乾

22

燥後、該基板上にアルミニウム層を蒸着しホトリソグラフィによりアルミニウムパターンを形成し、さらに上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高压水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、2.38%トリエタノールアミン水溶液中に1分開浸漬して現像し、背面板端部の感光性樹脂組成物を現像除去した。次いで、温度100℃のホットプレート上で8分開加熱硬化させた。

【0061】しかる後、前記上面板と背面板とをスペーサを介して対向させて各板間に液晶を封入し、液晶パネルを作成した。

【0062】得られた液晶パネルは視認性が高く、バックライトを必要としないうれしたものであった。

【0063】実施例4

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/2-ヒドロキシエチルアクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体 (50/20/20/10重量比、重量平均分子量約20,000) 50重量部、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジジド-5-スルホン酸エステル20重量部、メトキシメチル化尿素樹脂30重量部、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2-(3,5-ジエトキシフェニル)エチニル)-s-トリアジン1重量部、エチレンジクロールモノメチルエーテル20重量部を混合してミキサーで5分開かくはんした後、減圧脱気し、感光性樹脂組成物を得た。

【0064】これを実施例1と同様にして、これをガラス基板(10cm×10cm×0.7mm)上に膜厚5 μ mとなるようにスピナーで塗布した後、温風ヒーター中で100℃、2分開乾燥させ、20 μ mパターン/20 μ mスペースのボジマスクパターンを介して超高压水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光を行い、2.38%トリエタノールアミン水溶液中に1分開浸漬して現像、除去し、さらに温度100℃のホットプレート上で10分開加熱硬化させ、実施例1と同様にして硬化後の感光性樹脂組成物の波長400~700nmの可視光の平均透過率を測定したところ、83.7%/mmであった。

【0065】また、上記加熱温度を180℃とし、10分開加熱しても、パターンくずれを起こさなかった。

【0066】一方、これとは別に、実施例1と同様にして、あらかじめ偏光板、ブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層、透明導電回路層が設けられたガラス板上に、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高压水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2.38%トリエタノールアミン水溶液中に1分開浸漬してガラス板端部の感光性樹脂組成物を現像、除去し、次いで温度10

(13)

特開平10-153854

23

0℃のホットプレート上で20分間加熱硬化させ、液晶パネルの上面板とした。

【0067】続いて導電回路層、トランジスタが任意に設けられたフェノール樹脂-ガラスクロス積層基板を背面板として、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、2、3.8%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。乾燥後、該基板上にアルミニウム層を蒸着しホトリソグラフィによりアルミニウムパターンを形成し、さらに上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、2、3.8%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、背面板端部の感光性樹脂組成物を現像除去した。次いで、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。

【0068】しかる後、前記上面板と背面板とをスペーサを介して対向させて各板間に液晶を封入し、液晶パネルを作成した。

【0069】得られた液晶パネルは視認性が高く、バックライトを必要としないうれいたものであった。

【0070】比較例1

m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比で60:40で混合し、これにホルムアルデヒドをシュウ酸触媒の存在下で加え、常法により製造したクレゾールノボラック樹脂(重畳平均分子量約7,500)60重量部、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル15重量部、メチルシメチル化メラミン樹脂22重量部、α-(p-トルエンソルホルオキシミノ)-フェニルアセトニトリル3重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル200重量部を加え、ミキサーで5分かきはんした後、減圧脱気し、感光性樹脂組成物を得た。

【0071】これを実施例1と同様に、ガラス基板(10cm×10cm×0.7mm)上に膜厚5μmとなるようにスピナーで塗布した後、遠風ヒーター中で100℃、2分間乾燥させ、20μmパターン/20μmスペースのボジマスクパターンを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光を行い、2、3.8%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像、除去し、さらに温度100℃のホットプレート上で10分間加熱硬化させた。実施例1と同様に硬化後の感光性樹脂組成物の波長400〜700nmの可視光の平均透過率を測定したところ、72.1%/mmであった。

【0072】また、上記加熱温度を180℃とし、3分

24

間加熱したところ、熱だれを生じ、パターンくずれを起こした。

【0073】一方、これとは別に、実施例1と同様に、あらかじめ偏光板、ブラックマトリクス層およびカラーフィルタ層、透明導電回路層が設けられたガラス板上に、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、2、3.8%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬してガラス板端部の感光性樹脂組成物を現像、除去し、次いで温度100℃のホットプレート上で20分間加熱硬化させ、液晶パネルの上面板とした。

【0074】続いて導電回路層、トランジスタが任意に設けられたフェノール樹脂-ガラスクロス積層基板を背面板として、上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、2、3.8%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。乾燥後、該基板上にアルミニウム層を蒸着しホトリソグラフィによりアルミニウムパターンを形成し、さらに上記感光性樹脂組成物をスピナーを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥した後、所要のボジマスクを介して超高圧水銀灯を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、2、3.8%トリエタノールアミン水溶液中に1分間浸漬して現像し、背面板端部の感光性樹脂組成物を現像除去した。次いで、温度100℃のホットプレート上で8分間加熱硬化させた。

【0075】しかる後、前記上面板と背面板とをスペーサを介して対向させて各板間に液晶を封入し、液晶パネルを作成した。

【0076】得られた液晶パネルは視認性が低く、反射型液晶パネルとしては実用性に欠けるものであった。

【0077】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、透明性、耐熱性、硬化性に優れるので、これを液晶パネルの層間絶縁層とすることにより、層間絶縁層の透明性を高めることができ、コントラストの高い画像を得、しかも液晶パネルの薄層化の実現化を図ることができる。これにより開口率を上げ、光損失の少ない実用的な反射型液晶ディスプレイとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成方法の工程の概観説明図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホトリソレジスト層
- 3 マスクパターン

(14)

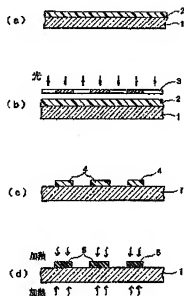
特開平10-153854

25

26

- 4 レジストパターン（層間絶縁膜パターン） *パターン）
 5 架橋硬化されたレジストパターン（層間絶縁膜パ

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 3 F 7/40

5 0 1

G 0 3 F 7/40

5 0 1

(12) Japanese Patent Laid-Open Publication (A)
(11) Japanese Patent Laid-Open Publication Number: H10-153854
(43) Laid-Open Date: June 9, 1998
(21) Application Number: H8-327699
(22) Application Date: November 22, 1996
(71) Applicant: Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.
(72) Inventor: Hideo Hada, et al.
(54) [Title of the Invention] Photosensitive Resin Composition and Pattern Forming Method Using the Same
(57) [Abstract]
[Object] To provide a photosensitive resin composition and a pattern forming method, which are excellent in terms of transparency, heat-resistance and a hardening property, suited to forming a pattern of an inter-layer insulating layer of a low power consumption type liquid crystal display such as a reflection type TFT liquid crystal display and forming an insulating paste pattern and a conductive paste pattern.
[Solution] A photosensitive resin composition is obtained by containing (1) an alkali soluble acrylic high polymer binder, (2) a quinone diazide group containing compound, (3) a cross-linking agent and (4) a photo-acid generator, coating the photosensitive resin composition over a substrate, performing a selective exposure through a mask pattern after being dried, forming a positive image pattern by developing, subsequently bridge-hardening the positive image pattern by heating, and thus forming the pattern.

[Scope of Claims]

[Claim 1] A photosensitive resin composition characterized by containing (1) an alkali soluble acrylic high polymer binder, (2) a quinone di-azide group containing compound, (3) a cross-linking agent and (4) a photo-acid generator,

[Claim 2] A photosensitive resin composition according to claim 1, wherein said photo-acid generator is an oxime sulfonate compound.

[Claim 3] A pattern forming method characterized by coating said photosensitive resin composition according to claim 1 or 2 over a substrate, performing a selective exposure through a mask pattern after being dried, forming a positive image pattern by developing, and subsequently bridge-hardening the positive image pattern by heating.

[Claim 4] A pattern forming method according to claim 3, wherein said substrate is a glass substrate for a liquid crystal panel.

[Claim 5] A pattern forming method according to 3 or 4, wherein the positive image pattern is an inter-layer insulating layer.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention related generally to a photosensitive resin composition, and more particularly to a photosensitive resin composition, which is excellent in terms of transparency, heat-resistance and a hardening property, suited to forming a pattern of an inter-layer insulating layer of a low power consumption type liquid crystal display such as a reflection type TFT liquid crystal display and forming an insulating paste pattern and a conductive paste pattern.

[0002]

[Description of the Prior Art] The liquid crystal display (LCD) capable of being reduced both in thickness and in weight has hitherto been therefore widely utilized as a display for a portable word processor, a hand-held personal computer, an on-vehicle TV, a VTR integral with a camera, and is expected to be applied to a PDA (Personal Digital Assistant) in the future.

[0003] The following is a description of a structure of this type of liquid crystal display. For example, in the TFT liquid crystal display, a polarizing plate is provided on the glass substrate, a transparent conductive circuit layer and a thin film transistor (TFT) of ITO etc are arbitrary formed, and a rear surface plate is constructed by coating the inter-layer insulating layer thereon. On the other hand, the polarizing plate is provided on the glass plate, and a black-matrix layer and color filter layers (which are normally composed of color patterns of red, blue and green) are pattern-formed as the necessity arises. Further, the transparent conductive circuit layer and the inter-layer insulating layer are sequentially formed into an upper surface plate. The rear surface plate and the upper surface plate are disposed in a face-to-face relationship via a spacer, and the liquid crystal is sealed in between these two plates, thus configuring the liquid crystal panel.

[0004] In this type of liquid crystal display, however, the following problems arise. One problem is an optical loss due to absorption of the color filter layer, the polarizing plate and the conductive layer. Another problem is a small aperture ratio of a light transmitting portion of the liquid crystal display. It is necessary for obtaining a high-contrast image to supply visible light of a backlight from under the rear surface plate. Therefore, the liquid crystal display of a battery-driven type having high portability consumes the battery in several hours through several tens of hours. This type of liquid crystal display can hardly be said to be a low power consumption display and to be utilized for the display of the PDA.

[0005] Such being the case, a proposed display is a reflection type liquid crystal display, in which a scheme as a substitute for the backlight involves depositing a metal such as silver and aluminum on the inter-layer insulating layer on the rear surface plate and reflecting the external light. The reflection type liquid crystal display can be expected to become the low power consumption liquid crystal display because of requiring none of the backlight but still has the problems such as the optical loss due to the absorption of the color filter layer, the polarizing plate and the conductive layer and the small aperture ratio. The reflection type liquid crystal display could not therefore be constructed as a practical display.

[0006] A method considered for solving the problems described above and attaining the practical reflection type liquid crystal display is a method of decreasing spectral performance of the color filter layers and relaxing the polarization ratio of the polarizing plate. This method has, however, a problem that the contrast declines.

[0007] In the preset situation such as this, development of the technology of obtaining the high-contrast image is desired particularly of the reflection type liquid crystal display.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] By the way, the photosensitive resin composition has hitherto been used for the inter-layer insulating layer. Especially in the reflection type liquid crystal display, it is required that a hole be formed in the inter-layer insulating layer in order to establish a partial connection between the thin film transistor and a metal deposited film of the silver, the aluminum, etc. The use of the photosensitive resin composition, however, facilitates this processing and enables the inter-layer insulating layer to be formed with a uniform film thickness. The conventional photosensitive resin composition has, however, a room for improvement in terms of the transparency and the hardening property. Particularly the photosensitive resin composition used for the reflection type liquid crystal display can hardly be said to be practical enough to sufficiently satisfy the transparency, the heat resistance and the hardening property.

[0009] It is an object of the present invention, which was devised under such circumstances, to provide the photosensitive resin composition, which is excellent in terms of the transparency, the heat-resistance and the insulating property, suited to forming the inter-layer insulating layer of the low power consumption type liquid crystal display such as the reflection type TFT liquid crystal display and forming the insulating paste pattern and the conductive paste pattern.

[0010]

[Means for Solving the Problems] The present inventors assiduously made one research after another about each photosensitive resin composition in order to solve the problems described above, and reached completion of the present invention.

[0011] Namely, the present invention relates to a photosensitive resin composition composed of (1) an alkali soluble acrylic high polymer binder, (2) a quinone di-azide group containing compound, (3) a cross-linking agent and (4) a photo-acid generator and to a pattern forming method using this photosensitive resin composition.

[0012] According to the present invention, the transparency of the inter-layer insulating layer can be enhanced, thereby enabling the high-contrast image to be acquired. It is also feasible to realize a decrease in layer thickness of the liquid crystal panel by improving the heat resistance and the hardening property. The aperture ratio is thereby increased, and the liquid crystal display with a small optical loss can be attained.

[0013]

[Description of the Embodiment of the Invention] An in-depth description of the present invention will hereinafter be made.

[0014] The alkali soluble acrylic high polymer binder used in the present invention can be obtained by copolymerizing (a) any one or more types of acrylic acid, methacrylate with (b) any one or more types of acrylic ester, methacrylate ester.

[0015] The acrylic ester and the methacrylate ester are specifically exemplified by methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propyl-acrylate, propyl- methacrylate, isopropyl-acrylate, isopropyl-methacrylate, N-butyl acrylate, N-butyl methacrylate, tert-butyl acrylate, tert- butyl methacrylate, 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, 2-hydroxy propyl-acrylate, 2-hydroxy propyl-methacrylate, benzyl acrylate, benzyl methacrylate, phenoxy acrylate, phenoxy methacrylate, iso-bomyl acrylate, iso-bomyl methacrylate, glycidyl methacrylate, styrene, acrylamide, meta-acrylamide and acrylonitrile.

[0016] The copolymerization of any one or more types of acrylic acid, methacrylate with any one or more types of acrylic ester, methacrylate ester can be attained by the law of the art.

[0017] Substances, which may be added to the alkali soluble acrylic high polymer binder according to the present invention, are an acid cellulose denatured substance having a carboxyl group in side chain, polyethylene

oxide, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl acetate, a copolymer of acrylonitrile and styrene, a copolymer of acrylonitrile, styrene and butadiene, polyvinyl alkyl ether, polyvinyl alkyl ketone, poly styrene, polyamide, polyurethane, polyethylene terephthalate isophthalate, acetyl cellulose and polyvinyl butyral.

[0018] The alkali soluble acrylic high polymer binder is preferably 5,000 - 100,000 and more preferably 7,000 - 80,000 in weighted mean molecular weight. If the weighted mean molecular weight is too low, a film forming power is poor, and a film reduction conspicuously occurs when developing. On the other hand, if too high, a long period of developing time is required, which might adversely affect the substrate.

[0019] As for loadings of the alkali soluble acrylic high polymer binder, the alkali soluble acrylic high polymer binder, the quinone di-azide sulfonate compound, the cross-linking agent and the photo-acid generator are compounded in a range of 30 - 80 parts by weight, more preferably 40 - 70 parts by weight in 100 parts by weight as a total sum. If the loadings are excessively low, the transparency, the insulating property and the film coating property decline. Whereas if the loadings are too large, the sensitivity decreases, resulting in occurrence of a failure in hardening, which is an unacceptable aspect.

[0020] The quinone di-azide group containing compound used for the present invention is not particularly limited if used as a photosensitive component. Substances, which are preferably used, are, e.g., naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonyl halide such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonic acid and naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonic acid, and ester compound with hydroxy compound. Specific examples are: ester compounds of trihydroxy benzophenone and naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonic acid such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,3,4-trihydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,3,4-trihydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,4,6-trihydroxy benzophenone and naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,3,6-trihydroxy benzophenone; ester compounds of tetrahydroxy benzophenone and naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonic acid such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,2',4,3'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,3,4,3'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,3,4,4'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,3,4,4'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,3,4,2'-tetrahydroxy benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of

2,3,4,2'-tetrahydroxy benzophenone,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,3,4,4'-tetrahydroxy-3'-methoxy-benzophenone; ester compounds of
 pentahydroxy benzophenone and naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonic
 acid such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,3,4,2',4'-pentahydroxy benzophenone,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,3,4,2',4'-pentahydroxy
 benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,3,4,2',6'-pentahydroxy benzophenone and
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 2,3,4,2',6'-pentahydroxy
 benzophenone; ester compounds of hexahydroxy benzophenone and
 naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonic acid such as
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 2,4,6,3',4',5'-hexahydroxy
 benzophenone, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,4,6,3',4',5'-hexahydroxy benzophenone,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 3,4,5,3',4',5'-hexahydroxy
 benzophenone and naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 3,4,5,3',4',5'-hexahydroxy benzophenone; ester compounds of
 dihydroxy-diphenylmethane and naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonic
 acid such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2'-dihydroxy-diphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2'-dihydroxy-diphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,4'-dihydroxy-diphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,4'-dihydroxy-diphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4,4'-dihydroxy-diphenylmethane and
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4,4'-dihydroxy-diphenylmethane; ester compounds of
 diphenylhydroxyethane and naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonic acid
 such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(2'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(2'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-phenyl-1-(2,4-
 hydroxyphenyl) ethane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of

1-phenyl-1-(2,4- hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-phenyl-1-(2,6-
 hydroxyphenyl) ethane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-1-(2,6- hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(2'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(2'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-phenyl-2-(2,4-
 hydroxyphenyl) ethane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-2-(2,4- hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-phenyl-2-(2,6-
 hydroxyphenyl) ethane and naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-2-(2,6- hydroxyphenyl) ethane; ester compounds of
 dihydroxyphenylpropane and naphtoquinone-1,2-di-azide sulfonic acid
 such as naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-phenyl-1-(2,4-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-1-(2,4-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-phenyl-1-(2,6-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-1-(2,6-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of

1-(2-hydroxyphenyl)-2-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-(2-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-(2-hydroxyphenyl)-1-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-phenyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-phenyl-1-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-phenyl-1-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-2-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-phenyl-1-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-phenyl-1-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-phenyl-1-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-phenyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-phenyl-2-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2-phenyl-2-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2-phenyl-2-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of

2-phenyl-2-(2,6-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-3-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-3-(2'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-3-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(2-hydroxyphenyl)-3-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4'-hydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-phenyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl) propane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-phenyl-3-(2,6-dihydroxyphenyl) propane and
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-phenyl-3-(2,6-dihydroxyphenyl) propane; and
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of

2,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4,4',4''-trihydroxy-triphenylmethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',2''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,2',4''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 2,4',4''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 2,4',4''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4,4',4''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4,4',4''-trihydroxy-triphenylpropane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxymethyl) phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxymethyl) phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxymethyl) phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxymethyl) phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxymethyl) phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxymethyl) phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxymethyl) phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxymethyl) phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl)
 methane, naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 4-(o-hydroxymethyl) phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of [4-(o-hydroxymethyl)
 phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of [4-(o-hydroxymethyl)
 phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of [4-(o-hydroxymethyl)

phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of [4-(p-hydroxymethyl)
 phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of [4-(p-hydroxymethyl)
 phenyl]-bis(o-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of [4-(p-hydroxymethyl)
 phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of [4-(p-hydroxymethyl)
 phenyl]-bis(p-hydroxyphenyl) methane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(o-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 1-[4-(o-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(o-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 1-[4-(o-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)

phenyl]-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-1,1-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(o-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-{4-[1,1-dimethyl-1-(p-hydroxyphenyl) methyl]
 phenyl}-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-2,2-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of
 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl) phenyl]-2,2-bis(o-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane,
 naphtoquinone-1,2-di-azide-4-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane and
 naphtoquinone-1,2-di-azide-5-sulfonate of 1-[4-(p-hydroxyphenylmethyl)
 phenyl]-2,2-bis(p-hydroxyphenyl) ethane.
 [0021] These substances may be used singly or in combination of two or
 more types. Note that in the naphtoquinone di-azide sulfonic acid ester
 of the hydroxyl compound described above, an esterification ratio is

preferably on the order of 30 - 100 parts by weight. The esterification ratio can be obtained by $[(\text{naphtoquinone di-azide sulfonic acid ester group mole count})/(\text{pre-esterification hydroxyl group mole count of hydroxyl compound})] \times 100$.

[0022] In the present invention, when forming a positive image, the quinone diazide group containing compound, as its molecular structure changes due to irradiation of active beams, becomes soluble to the developer. The quinone diazide group containing compounds are compounded within the range of preferably 5 - 70 parts by weight and more preferably 15 - 60 parts by weight in 100 parts by weight of a total sum of the alkali soluble acrylic high polymer binder, the quinone diazide sulfonic acid esterified substance, the cross-linking agent and the photo-acid generator. If the loadings are too small, the sensitivity declines, resulting in the occurrence of the failure in the development. Whereas if the loadings are too large, the transparency, the insulating property and the film coating property get deteriorated, which is not the acceptable aspect.

[0023] The preferred cross-linking agent used in the present invention is exemplified by, in addition to melamine and carbamide, an alkoxy methylation amino resin such as an alkoxy methylation melanine resin and an alkoxy methylation carbamide resin. These alkoxy methylation amino resins can be prepared by etherifying, after obtaining, e.g., a condensation product in a way that gets the melamine or the carbamide to react to formalin in a boiling water solution, this condensation product with lower alcohols such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol and isopropyl alcohol, subsequently cooling a reactant liquid and extracting a precipitated resin. Specific examples of the alkoxy methylation amino resins are a methoxy methylation amino resin, an ethoxy methylation amino resin, a proxy methylation amino resin, a butoxy methylation amino resin, a methoxy methylation carbamide resin, an ethoxy methylation carbamide resin, proxy methylation carbamide resin and a butoxy methylation carbamide resin. These resins may be used singly or in combination of two or more types. In the alkoxy methylation amino resins, especially the alkoxy methylation carbamide resin is preferable. The use of the alkoxy methylation carbamide resin enables a stable resist pattern to be acquired, which has particularly a small dimensional variation of the resist pattern with respect to a change in dose of the radiations.

[0024] The cross-linking agent is compounded within the range of preferably 3 - 50 parts by weight and more preferably 5 - 40 parts by weight in 100 parts by weight of a total sum of the alkali soluble acrylic high polymer binder, the quinone diazide sulfonic acid esterified substance, the cross-linking agent and the photo-acid generator. If the loadings are too small, the sensitivity declines, resulting in the occurrence of the failure in the development. Whereas if the loadings are too large, the transparency, the insulating property and the film coating property get deteriorated, which is not the acceptable aspect.

[0025] The photo-acid generator employed in the present invention is not particularly limited if being the generator which generates the acid with the light directly or indirectly. Specific examples of the photo-acid generator are: diphenyl iodonium salt, triphenyl sulfonium salt, phenyl diazonium salt, benzyl tosylate, nitrobenzyl tosylate, dinitrobenzyl tosylate, benzyl sulfonate, nitrobenzyl sulfonate, benzyl carbonate, nitrobenzyl carbonate and dinitrobenzyl carbonate; triazine compounds such as 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-frill] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(5-methyl-2-frill] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(5-ethyl-2-frill] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(5-propyl-2-frill] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3,5-diethoxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3,5-dimethoxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3,5-dipropoxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3-methoxy-5-ethoxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3-methoxy-5-propoxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3,4-methylenedioxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl] ethenyl]-s-triazine, 2,4-bis-trichloromethyl-6-(3-bromo-4-methoxy) phenyl-s-triazine, 2,4-bis-trichloromethyl-6-(2-bromo-4-methoxy) phenyl-s-triazine, 2,4-bis-trichloromethyl-6-(2-bromo-4-methoxy) styrylphenyl-s-triazine and 4-bis-trichloromethyl-6-(3-bromo-4-methoxy) styrylphenyl-s-triazine; and oxime sulfonate compounds such as □-(p-toluene sulfonyloxyimino)-phenyl acetonitrile, □-(p-chlorobenzene sulfonyloxyimino)- phenyl acetonitrile, □-(4-nitrobenzene sulfonyloxyimino)- phenyl acetonitrile, □-(4-nitro-2-trifluoro methylbenzene sulfonyloxyimino)- phenyl acetonitrile, □-(benzene sulfonyloxyimino)-4-chlorophenyl acetonitrile, □-(benzene sulfonyloxyimino)-2,4-dichlorophenyl acetonitrile, □-(benzene sulfonyloxyimino)-2,6-dichlorophenyl acetonitrile, □-(2-chlorobenzene sulfonyloxyimino)-4-methoxy phenyl acetonitrile, □-(benzene sulfonyloxyimino)-2-thienyl acetonitrile, □-(4-dodecylbenzene sulfonyloxyimino)- phenyl acetonitrile, □-[(4-toluene sulfonyloxyimino)-4-methoxy phenyl] acetonitrile, □-[(dodecylbenzene sulfonyloxyimino)-4-methoxy phenyl] acetonitrile, acetonitrile, □-(methyl □-(tosyloxyimino)-3-thienyl acetonitrile, □-(methyl sulfonyloxyimino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, □-(methyl sulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, □-(ethyl sulfonyloxyimino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, □-(isopropyl sulfonyloxyimino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, □-(n-butyl sulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, □-(ethyl sulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, □-(isopropyl sulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile and □-(n-butyl sulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, In these substances, the

oxime sulfonate compound such as the \square -(p-toluene sulfonyloxyimino)-phenyl acetonitrile is excellent of the transparency, has the high performance as the photo-acid generator and exhibits the preferable solubility also in the case of using the solvent. Further, the oxime sulfonate compound such as the \square -(p-toluene sulfonyloxyimino)-phenyl acetonitrile is used for the inter-layer insulating layer of the liquid crystal display etc and has no infiltration of halogen atoms but does not alter the liquid crystal compositions. This oxime sulfonate compound can be therefore preferably employed.

[0026] The photo-acid generator is compounded within the range of preferably 0.1 - 30 parts by weight and more preferably 1 - 20 parts by weight in 100 parts by weight of a total sum of the alkali soluble acrylic high polymer binder, the quinone diazide sulfonic acid esterified substance, the cross-linking agent and the photo-acid generator. If the loadings are too small, a failure in bridge-hardening occurs. Whereas if the loadings are too large, scum is generated when forming the positive image pattern, and the failure in developing occurs, which is not the acceptable aspect.

[0027] The solvent for solving the photosensitive resin composition is exemplified such as ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol dipropyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monobutyl ether, propylene glycol dimethyl ether, propylene glycol diethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monophenyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monopropyl ether acetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, ethylene glycol monophenyl ether acetate, diethylene glycol monomethyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monopropyl ether acetate, diethylene glycol monobutyl ether acetate, diethylene glycol monophenyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, 2-methoxy butyl acetate, 3-methoxy butyl acetate, 4-methoxy butyl acetate, 2-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-ethyl-3-methoxy butyl acetate, 2-ethoxy butyl acetate, 4-ethoxy butyl acetate, 4-propoxy butyl acetate, 2-methoxypropyl acetate, 3-methoxypropyl acetate, 4-methoxypropyl acetate, 2-methyl-3-methoxypropyl acetate, 3-methyl-3-methoxypropyl acetate, 3-methyl-4-methoxypropyl acetate, 4-methyl-4-methoxypropyl acetate, acetone, methyl ethyl ketone, diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, ethyl isobutyl ketone, tetrahydrofuran, cyclohexanone, methyl propionate, ethyl propionate, propyl propionate, isopropyl propionate, methyl 2-hydroxypropionate, ethyl 2-hydroxypropionate,

2-hydroxy-2-methyl, methyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-ethoxy propionate, ethyl-3-propoxy propionate, propyl-3-methoxy propionate, isopropyl-3-methoxy propionate, ethoxy ethyl acetate, oxy ethyl acetate, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate, methyl carbonate, ethyl carbonate, propyl carbonate, butyl carbonate, pyruvate methyl, pyruvate ethyl, pyruvate propyl, pyruvate butyl, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, benzyl methyl ether, benzyl ethyl ether, dihexyl ether, benzyl acetate, benzoic ether, diethyl oxalate, diethyl maleate, γ -butyrolactone, benzene, toluene, xylene, cyclohexanone, methanol, ethanol, propanol, butanol, hexanol, cyclohexanol, ethylene glycol, diethylene glycol and glycerin.

[0028] The solvent can be compounded within the range of being equal to or less than preferably 2000 parts by weight and more preferably 1000 parts by weight in 100 parts by weight of a total sum of the alkali soluble acrylic high polymer binder, the quinone diazide sulfonic acid esterified substance, the cross-linking agent and the photo-acid generator.

[0029] A plasticizer, a surfactant, an antifoaming agent and other additives may further be added to the photosensitive resin composition according to the present invention.

[0030] The plasticizer is exemplified such as dioctyl phthalate, didodecyl phthalate, triethylene glycol dicaprylate, dimethyl glycol phthalate, tricresyl phosphate, dioctyl adipate, dibutyl sebacate and triacetyl glycerin.

[0031] The surfactant is exemplified by a variety of active agents of anion-series, cation-series and nonionic-series.

[0032] The antifoaming agent is exemplified by a variety of antifoaming agents of silicon-series and fluorine-series.

[0033] Next, the pattern forming method using the photosensitive resin composition according to the present invention will be described with reference to FIG. 1.

[0034] FIG. 1 illustrates one embodiment of the pattern forming method according to the present invention.

[0035] To begin with, a solution, into which the photosensitive resin composition according to the present invention is dissolved with the solvent, is coated over a substrate 1 by use of a spinner etc. and is dried, thus providing a photo resist layer 2 (FIG. 1(a)). The substrate 1 is exemplified by a glass substrate etc provided with a polarizing plate and further, if necessary, a black matrix layer and color filter layers and still further a transparent conductive circuit layer in manufacturing the liquid crystal panel.

[0036] Subsequently, the photo resist layer 2 is selectively exposed through a predetermined mask pattern 3 (FIG. 1(b)). The exposure is conducted in a way that performs radiations with a quantity enough to form the positive image by employing a low voltage mercury lamp, a high voltage mercury lamp, an extra high voltage mercury lamp, a

chemical lamp and an excimer laser generator. According to the present invention, when exposed, the molecular structure of the quinone diazide group containing compound changes at an area irradiated with the active beams, with the result that the quinone diazide group containing compound becomes highly soluble to the alkali solution. Then, this substrate 1 is immersed in a developer, the solubilized area through the exposure is selectively removed by dissolution, whereby a photo resist pattern 4 having fidelity with the mask pattern 3 can be obtained (FIG. 1(c)).

[0037] The developer described above involves using a water solution that is 1 - 10 % by weight of hydroxide, carbonate, bicarbonate, phosphate, pyrophosphate of an alkali metal such as lithium, sodium, potassium, etc; primary amines such as benzene amine and butyl amine; secondary amines such as dimethyl amine, dibenzine amine and diethanol amine; tertiary amine such as trimethyl amine, triethyl amine and triethanol amine; cyclic amines such as morpholine, piperazine and pyridine; polyamines such as ethylene diamine and hexa methylene diamine; ammonium hydroxydos such as tetraethyl ammonium ammonium hydroxydo, trimethyl benzyl ammonium hydroxydo and trimethyl phenyl ammonium hydroxydo; sulfonium hydroxydos such as trimethyl sulfonium hydroxydo, diethylmethyl sulfonium hydroxydos and dimethyl benzyl sulfonium hydroxydo; and other choline.

[0038] Subsequently, the photo resist pattern 4 is heated up to a quantity enough for the bridge-hardening on a hot plate etc. A heating temperature and a period of heating time may be available if sufficient for hardening the photo resist pattern 4. Normally, the photo resist pattern 4 is heated preferably at 80°C - 130°C for 1 min - 10 min. With this heating, the cross-linking agent and the photo-acid generator, which are contained in the photosensitive resin composition according to the present invention, react on each other, and the bridge-hardening action works, thereby acquiring a bridge-hardened photo resist pattern 5 (FIG. 1(d)).

[0039] Note that in the irradiated area of the photo resist layer, the photo-acid generator is affected by the exposure, resulting in formation of fractures. Any reaction to the bridge-hardening agent does not, however, occur due to a not-yet-heated state. Accordingly, the photo resist pattern is not bridge-hardened. In to the present invention, in the heating process after the exposure, the bridge-hardening reaction occurs due to the reaction of the photo-acid generator to the bridge-hardening agent.

[0040] The present invention will hereinafter be discussed by way of working examples, however, the scope of the present invention is limited to none of these examples.

[0041] First working example: After mixing and agitating, by a mixer for 5 min, methacrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/benzyl methacrylate copolymer (50/20/20/10 ratio by

weight, weight average molecular weight is approximately 20,000) 60 parts by weight, 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenon-1,2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate 15 parts by weight, butoxy methylation carbamide resin 22 parts by weight, \square -(p-toluene sulfonyloxyimino)- phenyl acetonitrile 3 parts by weight, and propylene glycol monomethyl ether 200 parts by weight, the mixture is depressurized and thus degassed, thereby preparing the photosensitive resin composition.

[0042] The photosensitive resin composition is, after being coated up to a thickness of 5 \square m over the glass substrate (10 cm x 10 cm x 0.7 mm) by the spinner, dried in a hot-air heater at 100°C for 2 min. The glass substrate coated with the photosensitive resin composition is exposed to the light with an exposure quantity of 50 mJ/cm² by use of the ultra high pressure mercury lamp through a positive mask pattern having 20 \square m pattern/20 \square m space. Then, the glass substrate with the photosensitive resin composition is immersed in 2.38% triethanol amine solution for 1 min. The developing and removing processes are carried out, and further the substrate with the photosensitive resin composition is hardened by heating at the temperature of 100°C for 10 min on the hot plate.

[0043] A measuring instrument involves using [Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer] (made by Hitachi Ltd.). When measuring an average transmittance of the visible light having a wavelength on the order of 400 - 700 nm with respect to the post-hardening photosensitive resin composition, the average transmittance was 90.8%/mm.

[0044] Further, the heating temperature is set at 180°C, and the heating is carried out for 10 min, resulting in no deformation of the pattern.

[0045] On the other hand, separately from this process, the photosensitive resin composition is, after being dried, coated by the spinner up to the thickness of 5 \square m over the glass substrate provided beforehand with the polarizing plate, the black matrix layer, the color filter layers and the transparent conductive circuit layer. The substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. After the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the glass plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating for 20 min on the hot plate, thus acquiring an upper surface plate of the liquid crystal panel.

[0046] Subsequently, a phenol resin-glass cross stacked substrate provided arbitrarily with the conductive circuit layer and the transistor

is used as the rear surface plate. Then, after the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and hardened by heating at the temperature of 100°C on the hot plate. After being dried, an aluminum pattern is formed based on photolithography by depositing the aluminum layer on the substrate. Further, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and developed. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the rear surface plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating at 100°C for 8 min on the hot plate.

[0047] Thereafter, the upper surface plate and the rear surface plate are disposed in the face-to-face relationship via the spacer, and the liquid crystal is sealed in between these two plates, thus configuring the liquid crystal panel.

[0048] The thus-acquired liquid crystal panel has high visual recognizability and is excellent enough not to require the backlight.

[0049] Second working example: After mixing and agitating, by the mixer for 5 min, methacrylate/methyl acrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/benzyl methacrylate copolymer (40/30/20/10 ratio by weight, weight average molecular weight is approximately 22,000) 70 parts by weight, 2,4,6-trihydroxybenzophenone-1,2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate 10 parts by weight, methoxy methylation carbamide resin 20 parts by weight, \square -(4-dodecyl benzene sulfonyloxyimino)-phenyl acetonitrile 0.5 parts by weight, and propylene glycol monomethyl ether acetate 200 parts by weight, the mixture is depressurized and thus degassed, thereby preparing the photosensitive resin composition.

[0050] In the same way as in the first working example, this photosensitive resin composition is, after being coated up to a thickness of 5 μm over the glass substrate (10 cm x 10 cm x 0.7 mm) by the spinner, dried in a hot-air heater at 100°C for 2 min. The glass substrate coated with the photosensitive resin composition is exposed to the light with an exposure quantity of 50 mJ/cm^2 by use of the ultra

high pressure mercury lamp through a positive mask pattern having 20 μm pattern/20 μm space. Then, the glass substrate with the photosensitive resin composition is immersed in 2.38% triethanol amine solution for 1 min. The developing and removing processes are carried out, and further the substrate with the photosensitive resin composition is hardened by heating at the temperature of 100°C for 10 min on the hot plate. Similarly to the first working example, when measuring the average transmittance of the visible light having the wavelength on the order of 400 – 700 nm with respect to the post-hardening photosensitive resin composition, the average transmittance was 95.4%/mm.

[0051] Further, the heating temperature is set at 180°C, and the heating is carried out for 10 min, resulting in no deformation of the pattern.

[0052] On the other hand, separately from this process, in the same way as in the first working example, the photosensitive resin composition is, after being dried, coated by the spinner up to the thickness of 5 μm over the glass substrate provided beforehand with the polarizing plate, the black matrix layer, the color filter layers and the transparent conductive circuit layer. The substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. After the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the glass plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating for 20 min on the hot plate, thus acquiring an upper surface plate of the liquid crystal panel.

[0053] Subsequently, the phenol resin-glass cross stacked substrate provided arbitrarily with the conductive circuit layer and the transistor is used as the rear surface plate. Then, after the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and hardened by heating at the temperature of 100°C on the hot plate. After being dried, an aluminum pattern is formed based on photolithography by depositing the aluminum layer on the substrate. Further, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the

light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and developed. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the rear surface plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating at 100°C for 8 min on the hot plate.

[0054] Thereafter, the upper surface plate and the rear surface plate are disposed in the face-to-face relationship via the spacer, and the liquid crystal is sealed in between these two plates, thus configuring the liquid crystal panel.

[0055] The thus-acquired liquid crystal panel has high visual recognizability and is excellent enough not to require the backlight.

[0056] Third working example: After mixing and agitating, by the mixer for 5 min, methacrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl acrylate/benzyl methacrylate copolymer (50/20/20/10 ratio by weight, weight average molecular weight is approximately 18,000) 40 parts by weight, 1-[4-(*o*-hydroxyphenylmethyl)phenyl]-2,2-bis(*p*-hydroxyphenyl) ethane-1,2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate 40 parts by weight, methoxy methylation melamine resin 10 parts by weight, □-(*p*-toluene sulfonyloxymino)-phenyl acetonitrile 10 parts by weight, and propylene glycol monomethyl ether 200 parts by weight, the mixture is depressurized and thus degassed, thereby preparing the photosensitive resin composition.

[0057] In the same way as in the first working example, this photosensitive resin composition is, after being coated up to a thickness of 5 □m over the glass substrate (10 cm x 10 cm x 0.7 mm) by the spinner, dried in a hot-air heater at 100°C for 2 min. The glass substrate coated with the photosensitive resin composition is exposed to the light with an exposure quantity of 50 mJ/cm² by use of the ultra high pressure mercury lamp through a positive mask pattern having 20 □m pattern/20 □m space. Then, the glass substrate with the photosensitive resin composition is immersed in 2.38% triethanol amine solution for 1 min. The developing and removing processes are carried out, and further the substrate with the photosensitive resin composition is hardened by heating at the temperature of 100°C for 10 min on the hot plate. Similarly to the first working example, when measuring the average transmittance of the visible light having the wavelength on the order of 400 – 700 nm with respect to the post-hardening photosensitive resin composition, the average transmittance was 89.3%/mm.

[0058] Further, the heating temperature is set at 180°C, and the heating is carried out for 10 min, resulting in no deformation of the pattern.

[0059] On the other hand, separately from this process, in the same way as in the first working example, the photosensitive resin composition is, after being dried, coated by the spinner up to the

thickness of 5 μm over the glass substrate provided beforehand with the polarizing plate, the black matrix layer, the color filter layers and the transparent conductive circuit layer. The substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. After the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the glass plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating for 20 min on the hot plate, thus acquiring an upper surface plate of the liquid crystal panel.

[0060] Subsequently, the phenol resin-glass cross stacked substrate provided arbitrarily with the conductive circuit layer and the transistor is used as the rear surface plate. Then, after the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and hardened by heating at the temperature of 100°C on the hot plate. After being dried, an aluminum pattern is formed based on photolithography by depositing the aluminum layer on the substrate. Further, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and developed. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the rear surface plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating at 100°C for 8 min on the hot plate.

[0061] Thereafter, the upper surface plate and the rear surface plate are disposed in the face-to-face relationship via the spacer, and the liquid crystal is sealed in between these two plates, thus configuring the liquid crystal panel.

[0062] The thus-acquired liquid crystal panel has high visual recognizability and is excellent enough not to require the backlight.

[0063] Fourth working example: After mixing and agitating, by the mixer for 5 min, methacrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/benzyl methacrylate copolymer (50/20/20/10 ratio by

weight, weight average molecular weight is approximately 20,000) 50 parts by weight, 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenon-1,2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate 20 parts by weight, methoxy methylation carbamide resin 30 parts by weight, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[2-(3,5-diethoxyphenyl)ethenyl]-s-triazine 1 part by weight and ethylene glycol monomethyl ether 200 parts by weight, the mixture is depressurized and thus degassed, thereby preparing the photosensitive resin composition.

[0064] In the same way as in the first working example, this photosensitive resin composition is, after being coated up to a thickness of 5 μm over the glass substrate (10 cm x 10 cm x 0.7 mm) by the spinner, dried in a hot-air heater at 100°C for 2 min. The glass substrate coated with the photosensitive resin composition is exposed to the light with an exposure quantity of 50 mJ/cm² by use of the ultra high pressure mercury lamp through a positive mask pattern having 20 μm pattern/20 μm space. Then, the glass substrate with the photosensitive resin composition is immersed in 2.38% triethanol amine solution for 1 min. The developing and removing processes are carried out, and further the substrate with the photosensitive resin composition is hardened by heating at the temperature of 100°C for 10 min on the hot plate. Similarly to the first working example, when measuring the average transmittance of the visible light having the wavelength on the order of 400 – 700 nm with respect to the post-hardening photosensitive resin composition, the average transmittance was 83.7%/mm.

[0065] Further, the heating temperature is set at 180°C, and the heating is carried out for 10 min, resulting in no deformation of the pattern.

[0066] On the other hand, separately from this process, in the same way as in the first working example, the photosensitive resin composition is, after being dried, coated by the spinner up to the thickness of 5 μm over the glass substrate provided beforehand with the polarizing plate, the black matrix layer, the color filter layers and the transparent conductive circuit layer. The substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. After the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the glass plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating for 20 min on the hot plate, thus acquiring an upper surface plate of the liquid crystal panel.

[0067] Subsequently, the phenol resin-glass cross stacked substrate provided arbitrarily with the conductive circuit layer and the transistor is used as the rear surface plate. Then, after the exposure, the

substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and hardened by heating at the temperature of 100°C on the hot plate. After being dried, an aluminum pattern is formed based on photolithography by depositing the aluminum layer on the substrate. Further, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm^2 via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and developed. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the rear surface plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating at 100°C for 8 min on the hot plate.

[0068] Thereafter, the upper surface plate and the rear surface plate are disposed in the face-to-face relationship via the spacer, and the liquid crystal is sealed in between these two plates, thus configuring the liquid crystal panel.

[0069] The thus-acquired liquid crystal panel has high visual recognizability and is excellent enough not to require the backlight.

[0070] First comparative example: After mixing and agitating, by the mixer for 5 min, m-cresol and p-cresol at 60:40 as the ratio by weight, a cresol novolac resin (weight average molecular weight is approximately 7,500) 60 parts by weight which is manufactured by the law of the art in a way that adds formaldehyde to this mixture under existence of an oxalate catalyst,

2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenon-1,2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate 15 parts by weight, methoxy methylation melamine resin 22 parts by weight, \square -(p-toluene sulfonyloxyimino)-phenyl acetonitrile 3 parts by weight, and propylene glycol monomethyl ether 200 parts by weight, the mixture is depressurized and thus degassed, thereby preparing the photosensitive resin composition.

[0071] In the same way as in the first working example, this photosensitive resin composition is, after being coated up to a thickness of 5 μm over the glass substrate (10 cm x 10 cm x 0.7 mm) by the spinner, dried in a hot-air heater at 100°C for 2 min. The glass substrate coated with the photosensitive resin composition is exposed to the light with an exposure quantity of 50 mJ/cm^2 by use of the ultra

high pressure mercury lamp through a positive mask pattern having 20 μm pattern/20 μm space. Then, the glass substrate with the photosensitive resin composition is immersed in 2.38% triethanol amine solution for 1 min. The developing and removing processes are carried out, and further the substrate with the photosensitive resin composition is hardened by heating at the temperature of 100°C for 10 min on the hot plate. Similarly to the first working example, when measuring the average transmittance of the visible light having the wavelength on the order of 400 – 700 nm with respect to the post-hardening photosensitive resin composition, the average transmittance was 72.1%/mm. [0072]

Further, the heating temperature is set at 180°C, and the heating is carried out for 10 min, resulting in the deformation of the pattern.

[0073] On the other hand, separately from this process, in the same way as in the first working example, the photosensitive resin composition is, after being dried, coated by the spinner up to the thickness of 5 μm over the glass substrate provided beforehand with the polarizing plate, the black matrix layer, the color filter layers and the transparent conductive circuit layer. The substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. After the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the glass plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating for 20 min on the hot plate, thus acquiring an upper surface plate of the liquid crystal panel.

[0074] Subsequently, the phenol resin-glass cross stacked substrate provided arbitrarily with the conductive circuit layer and the transistor is used as the rear surface plate. Then, after the exposure, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min. Then, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and hardened by heating at the temperature of 100°C on the hot plate. After being dried, an aluminum pattern is formed based on photolithography by depositing the aluminum layer on the substrate. Further, the photosensitive resin composition is coated up to 5 μm as the post-drying thickness by use of the spinner and is dried. Then, the substrate coated with the photosensitive resin composition is, after being dried, exposed to the light by use of the ultra high pressure mercury lamp with the exposure

quantity of 50 mJ/cm² via the necessary positive mask. Subsequently, the substrate with the photosensitive resin composition is immersed in the 2.38% triethanol amine solution for 1 min and developed. Then, the photosensitive resin composition at the edge portion of the rear surface plate is developed and removed. Subsequently, the photosensitive resin composition is hardened by heating at 100°C for 8 min on the hot plate.

[0075] Thereafter, the upper surface plate and the rear surface plate are disposed in the face-to-face relationship via the spacer, and the liquid crystal is sealed in between these two plates, thus configuring the liquid crystal panel.

[0076] The thus-acquired liquid crystal panel has low visual recognizability and lacks in practicability as the reflection type liquid crystal panel.

[0077]

[Effects of the Invention] The photosensitive resin composition according to the present invention is excellent in terms of the transparency, the heat resistance and the hardening property. It is therefore feasible to enhance the transparency of the inter-layer insulating layer, obtain the image with the high contrast and besides actualize the decrease in thickness of the liquid crystal panel by using the photosensitive resin composition as the inter-layer insulating layer of the liquid crystal panel. The practical reflection type liquid crystal display with a resultantly increased aperture ratio and with less of the light loss can be attained.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A conceptual explanatory diagram illustrating processes of a pattern forming method according to the present invention.

[Description of the Reference Numerals and Symbols]

- 1 substrate
 - 2 photo resist layer
 - 3 mask pattern
 - 4 resist pattern (inter-layer insulating layer pattern)
- bridge-hardened resist pattern (inter-layer insulating layer pattern)

FIG. 1:

A... light

B... heating